

Рис. 3. Начало образования трещины в районе закрытой поры (масштабирование при 100 кратном увеличении)

Из вышесказанного можно сделать вывод, что внедрение в литейное производство новых технологий и новых материалов для изготовления литейной оснастки позволит решить актуальную проблему получения качественных отливок наряду с повышением стойкости литейной оснастки.

### Литература

1. Петриченко, А.М. Теория и технология кокильного литья [Текст] / А.М. Петриченко. - К.: Техника, 1967. - 250 с.
2. Вейник, А.И. Кокиль [Текст] / А.И. Вейник. - Минск: «Наука и техника», 1972. - 352 с.
3. Петриченко, А.М. О причинах разрушения кокилей [Текст] / А.М. Петриченко, Т.С. Скобло, Ю.С. Скобло // Известия вузов. Черная металлургия. - 1975. - № 5. - С. 137-140.
4. Петриченко, А.М. Практика литья в металлические формы [Текст] / А.М. Петриченко. - К. - М.: Машгиз, 1952. - 167 с.
5. Тимофеев, Г.И. Конструкции и работоспособность кокилей при мелкосерийном производстве отливок [Текст] / Г.И. Тимофеев, П.Н. Светлов // Литейное производство. - 2001. - № 2. - С. 19.
6. Соболев, В.П. Термическая усталость и термический удар [Текст] / В.П. Соболев, В.И. Горюх. - М.: Машиностроение, 1970. - 156 с.
7. Павлов, Е.А. О материалах пресс-форм для литья под давлением [Текст] / Е.А. Павлов, А.П. Руковишников, Л.С. Бокова // Сб.: «Получение и свойства проката из металлических порошков», Горький, изд. Горьковского политехнического института. - 1972. - том XXVIII. - вып. 8.
8. Салибеков, С.Е. Структура и свойства композиционных материалов [Текст] / С.Е. Салибеков, И.Л. Светлов, В.М. Чубаров; ред. К.И. Портной. - М.: Машиностроение, 1979. - 256 с.
9. Тучинский, Л.И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки [Текст] / Л.И. Тучинский. - М.: Металлургия, 1986. - 208 с.
10. Джонс, В.Д. Прессование и спекание [Текст]: пер. с англ. - М.: Мир, 1965. - 404 с.
11. Айзенкольб, Ф. Порошковая металлургия [Текст] / Ф. Айзенкольб. - М.: Металлургиздат, 1959. - 518 с.
12. Белов, С.В. Пористые материалы в машиностроении [Текст] / С.В. Белов. - М.: Машиностроение, 1981. - 248 с.
13. Варичева, А.Г. Влияние соотношения компонентов в порошковой смеси Fe-Cu на линейную и объемную усадку при спекании [Текст] // Технология металлов. - 2004. - № 3. - С. 46-47.

*Було заторкнуто питання про регулювання процесу формування структури полімерних поліграфічних покриттів з металевим наповнювачем із стружкових відходів*

*Ключові слова: металевий наповнювач, гідродинамічна взаємодія, поліграфічні фарби, полімеризація, стружка*

*Затронут вопрос о регулировании процесса формирования структуры полимерных полиграфических покрытий с металлическим наполнителем из стружковых отходов*

*Ключевые слова: металлический наполнитель, гидродинамическое взаимодействие, полиграфические краски, полимеризация, стружка*

*The question for regulation of process formation structure of polymer printing with metallic component of shaving waste is affected*

*Keywords: metallic component, hydrodynamic interaction, printing paints, polymerization, shaving*

УДК 655.3.022.11

## ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСАДИ СТРУКТУРО- УТВОРЕННЯ МЕТАЛІЗОВАНИХ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ

**А.С. Морозов**

Кандидат технічних наук, доцент  
Кафедра технології поліграфічного виробництва  
Видавничо-поліграфічний інститут  
НТУУ "Київський політехнічний інститут",  
вул. Янгеля, 1/37, Київ, Україна, 03056  
тел. (044) 454-93-13  
e-mail: and.morozov.59@mail.ru

## Вступ

Одним із малоосвітлених питань у вітчизняному поліграфічному матеріалознавстві є теоретичне обґрунтування засад раціональної системної сумісності металізованої дисперсної системи в рідкому (у вигляді фарби) і твердому (у вигляді плівки) станах, дослідження структурної моделі друкарської фарби як відкритої дисперсної системи з можливістю керування її оптимальним структуроутворенням, застосування металевих пігментів із стружкових відходів у друкарських процесах. Тому дослідження всіх складників цих аспектів є актуальним завданням.

## Результати проведених досліджень

Коли мова заходить про переробку відходів, металізовані пігменти у друкарській фарбі мають свої переваги. Переробка використаних поліграфічних матеріалів є достатньо вигідною не тільки з екологічної точки зору, а і з економічної для самого виробника, так як через свою достатньо довговічну стійкість пігмент не втрачає своїх головних властивостей, а тому він може бути використаний повторно у виробництві друкарських фарб (рис.1). Ця стійкість забезпечується саме тим, що пігмент утворюється із металевої стружки і, за рахунок попередньої її обробки та введення у дисперсійне середовище друкарської фарби, він може добре зчеплюватися з задрукованим матеріалом та відшаровуватись від нього, непошкоджуючись при переробці [1].

Наявність металевих частинок порошків алюмінію або міді в звичайних поліграфічних фарбах дещо змінює їх фізико-хімічні властивості. Головним чинником, що визначає їх кінетичну стійкість, є ступінь седиментації колоїдних розчинів. Внаслідок різниці питомої ваги компоненти фарби проявляють агломератну нестійкість. Сталий стан таких колоїдних систем носить характер седиментаційно-дифузійної рівноваги. Доведено, що рівновага шляхом седиментації встановлюється досить повільно: час встановлення пропорційний  $1/r^2$ , де  $r$  - радіус частинки [2].

Одним з найважливіших чинників стабілізації є гідродинамічний опір витісненню рідкого дисперсійного середовища з прошарку між частинками, що зближуються. Враховуючи її неоднорідність (гетерогенність), досить складно спрогнозувати вплив в'язкісних властивостей на таку гідродинамічну характеристику. Непрямою характеристикою кінетичної стійкості металізованої фарби як колоїдної системи є її схильність до седиментації.

На початку полімеризації рідка металізована система поступово перетворюється на гель і частково втрачає агрегатну стійкість, але зберігає кінетичну або тимчасову седиментаційну. Вплив сил на седиментаційну стійкість системи залежить від кількості та дисперсності частинок металевих наповнювача.

Відомо, що при відносно великих відстанях (50...30 мкм) між компонентами дисперсної фази, зближення частинок відбувається за рахунок інерційних, гравітаційних сил; при зменшенні відстані проявляються молекулярні сили взаємодії. Рух частинок наповнювача у бідисперсійній системі (якою є металізована колоїдна) визначається в основному дією інерційних сил, які виникають на початку викривлення ліній потоку рідини, що обтікає поверхню дисперсних частинок. За даними сучасних досліджень, при відстані 20...10 мкм між ними, седиментації починає перешкоджати гідродинамічна взаємодія, зумовлена в'язким опором шарів рідини. Однак, при таких відстанях частинки можуть зближатися завдяки дії гідродинамічної сили, яка не може забезпечити безпосередній контакт між компонентами внаслідок зростаючого опору прошарків дисперсної фази.

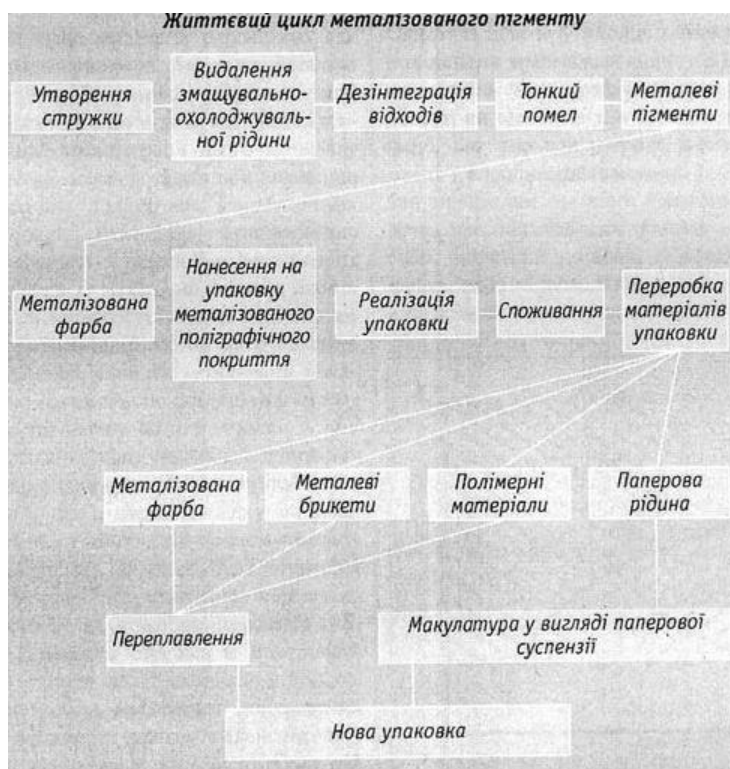


Рис.1. Кругообіг металевих пігментів із стружкових відходів

У процесі седиментації і заповнення (у випадку неспливаючих пігментів) впадин мікронерівностей матеріалу з нанесеною друкарською фарбою дрібні частинки, у тому числі й металеві, утворюють коагулянти, площа контакту яких із поверхнею перехідного шару задрукованого матеріалу перевищує площу контакту початкових частинок. Коагулянти формуються з дрібних фракцій порошку на мікронерівностях поверхні достатньо щільної підкладки, які забезпечують адгезійну стійкість покриття за рахунок ван-дер-ваальсівської взаємодії [3].

Поліграфічне покриття у більшості випадків є фарбовою плівкою на основі наповнених полімерів, структура яких була обумовлена поступовим перетворенням рідкоподібного в'язкого у тверду композиційну сполуку (рис.2). Кінетика цього

перетворення визначається гамою фізико-хімічних показників: швидкістю всотування і випаровування розчинника; градієнтом його концентрації у локальних поверхневих зонах задрукуваних матеріалів; присутністю сторонніх включень у вигляді мікрокрапель води та інших домішок [4].

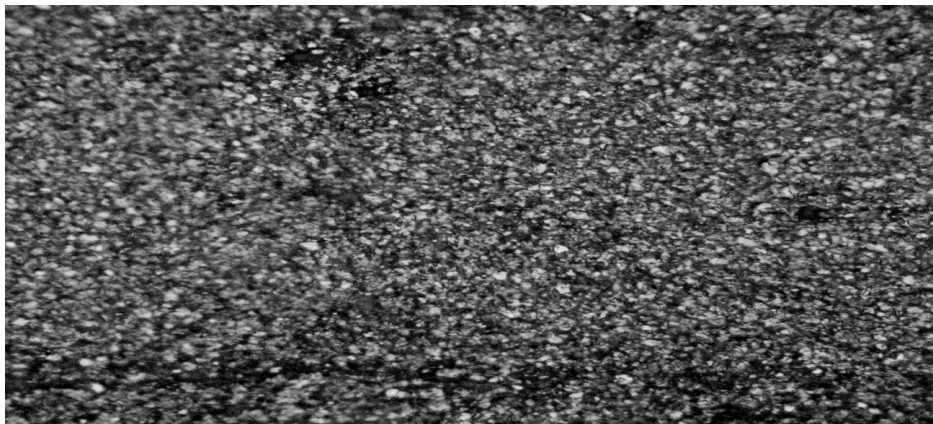


Рис. 2. Поверхня металізованої поліграфічної плівки на основі стружкових пігментів

Оптимізація процесу полімеризації рідкої субстанції, якою є поліграфічна фарба, необхідна для підвищення якості поліграфічної продукції, зокрема, міцнісних властивостей, обумовлених вірогідністю виникнення тріщин. Для розв'язання таких питань треба звернути увагу на дію вступу системних факторів, сприяючих утворенню початкової стадії руйнування структури пігментованого полімеру, а також проаналізувати їх причинно-наступні зв'язки.

Пігментація плівкоутворювальних систем сповільнює випаровування розчинників, особливо якщо використовуються пігменти і наповнювачі лускатої будови (алюмінієва або бронзова пудра, мікрослюда та інш.). Ці фактори, пов'язані між собою. Так, наприклад, при зникненні розчинників внаслідок неоднакової їх концентрації в поверхневому  $C_2$  і глибинному  $C_1$  шарах створюється градієнт поверхневого натягу по товщині плівки:  $\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$ . Його значення тим більше, чим більше різниця  $C_1 - C_2$ , і чим сильніше розрізняються поверхневі натяги плівкоутворювача і розчинника.

Наявність градієнта  $\Delta\sigma$  викликає утворення турбулентних потоків у розчині, які і створюють відповідний рельєф його поверхні. При досягненні високої в'язкості лакофарбового матеріалу в поверхневому шарі цей рельєф фіксується в плівці у вигляді відповідного малюнка, утворення якого небажано тому, що знижуються блиск і погіршується зовнішній вигляд покриття.

Якщо градієнт концентрації можна віднести до зовнішнього чинника, який формує структурну неоднорідність фарбової плівки, то металеві частинки є внутрішнім структуроутворювачем, які генерують локальні зони внутрішніх напружень (рис.3) [5].

Наявність градієнта  $\Delta\sigma$  викликає утворення турбулентних потоків у розчині, які і створюють відповідний рельєф його поверхні. При досягненні високої в'язкості лакофарбового матеріалу в поверхневому шарі цей рельєф фіксується в плівці у вигляді відповідного малюнка, утворення якого

небажано тому, що знижуються блиск і погіршується зовнішній вигляд покриття.

Якщо градієнт концентрації можна віднести до зовнішнього чинника, який формує структурну неоднорідність фарбової плівки, то металеві частинки є внутрішнім структуроутворювачем, які генерують локальні зони внутрішніх напружень.

При невеликому вмісті (%10) наповнювача (металевих пігментів) в полімерній плівці навколо його частинок виявляється більш орієнтовна і напружена структура, а забарвлення структури полімеру навколо зерен наповнювача нерівномірне і воно змінюється по перерізу від поверхні наповнювача до зовнішніх шарів плівки. Встановлено, що зміння кольору полімерної складової пов'язано з

нерівномірним розподілом внутрішніх напружень. При цьому максимальні напруження проявляють себе в шарах, прилягаючих до поверхні наповнювача. При дії таких напружень в полімерній основі з'являються мікротріщини, які у деякій мірі послаблюють її зв'язок з металевими пігментами.

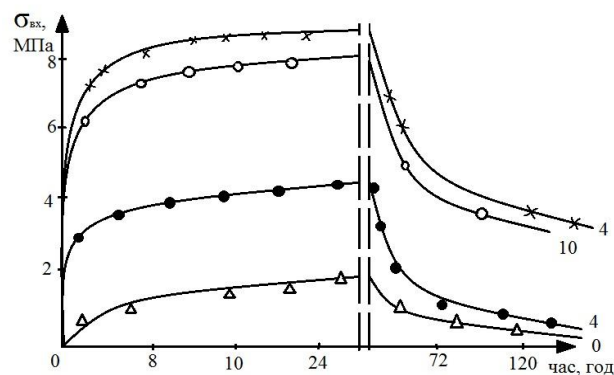


Рис.3. Збільшення і релаксація внутрішніх напружень у полімерних покриттях з різним вмістом наповнювача

Визначено, що активація металізованих колоїдних розчинів ультразвуковими коливаннями в реальних умовах впливає на швидкість укрупнення та осадження частинок, завислих у рідкому середовищі. Для досягнення максимально можливої інтенсивності процесу коагуляції частинок в процесі ультразвукової обробки металізованого колоїдного розчину необхідно оптимізувати інтенсивність або час ультразвукового впливу.

Виникає необхідність в проведенні досліджень, скерованих на виявлення оптимальних режимів ультразвукового впливу при умові досягнення максимальної стабілізації і гомогенізації металізованих колоїдних розчинів шляхом одночасного подрібнення крупних пластифікованих металізованих гранул на більш дрібні та коагуляції у відносно рівноважну



дисперсну фазу у вигляді полімерофільних кулькоподібних частинок.

Механізм акустичної коагуляції пов'язують з дією на частинки сил гідродинамічної природи - сили Бернуллі та сили Б'єркнеса. Проте вирази для цих сил отримані для випадку гідродинамічної дії частинок в однорідному стаціонарному потоку ідеальної нестислої рідини, у той же час, як при поширенні звукової хвилі течія рідини суттєво неоднорідна і нестационарна.

При вивченні гідродинамічної взаємодії частинок у рідині можливі різні постановки задачі. Це пов'язано з можливими спрощеннями рівнянь гідродинаміки, які є нелінійними в частині змінних величин. В літературі достатньо багато праць, присвячених задачі по взаємодії частинок у потоці в'язкої нестислої рідини при малих числах Рейнольдса [6,7]. Рівняння руху рідини при цьому суттєво спрощуються і стають лінійними рівняннями Стокса. При великих частотах нестационарні доданки в рівняннях руху стають основними.

Відомо, що розподілення швидкості тиску навколо двох частинок однакового радіусу, розташованих у потоці нестислої рідини, швидкість якої  $U$  на нескінченності є залежна від часу лінійна функція координат

$$U_i(t) = U_{0i}(t) + E_{ij}(t)x_j. \quad (1)$$

Причому тензор  $E_{ij}$  задовільнює умовам

$$E_{ij} = 0, E_{ij} = E_{ji}$$

Аналitiчне рішення задачі про взаємодію двох частинок в ідеальній нестислій рідині дозволяє провести прямі розрахунки сил  $F^A$  і  $F^B$ , діючих на сфери  $A$  і  $B$  з боку рідини. Сила розраховується як

$$F_i^A = \oint_S (\rho \sigma_{ij} + \rho (U_i + u_i) (U_j + u_j) n_j) A_{ds}, \quad (2)$$

де  $p$  - тиск,  $u$  - збурення швидкості,  $\rho$  - щільність рідини. Інтеграл береться по поверхні  $S_A$  частинки  $A$ , зовнішня нормаль до якої є вектором  $n^A$ . Тиск  $p$  дорівнює

$$p = -\rho \partial \phi / \partial t - \rho (U_j + u_j) / 2. \quad (3)$$

Получені вирази для сил  $F^A$  і  $F^B$ , діючі на частинки  $A$  і  $B$  в ідеальній нестислій рідині дозволяють визначити швидкості руху частинок, набуті ними у результаті взаємодії з потоком рідини між собою та прослідити динаміку їх руху. Результати кількісного моделювання показують, що можливо як зближення частинок, так і їх віддалення один від одного. До того ж, якщо швидкість набігаючого потоку нестислої рідини направлена під кутом, близьким до прямого, відносно лінії, з'єднуючої центри сфер, то частинки зближуються під дією результату сили Бернуллі. При положенні сфер уздовж швидкості і здійснюється їх віддалення одне від одного.

Розглянемо дві частинки, які розташовані у потоці ідеальної стислої рідини:  $E_{ii} = 0$ ,  $E_{ij} = E_{ji}$

Розподілення швидкості та тиску навколо частинок описуються рівняннями нестислої рідини. Проте, якщо характерний розмір  $\lambda$  течії, на якій відбувається змінення величин у рідині за рахунок стисливості,

задовільнює умові  $\lambda \gg r$ , де  $r$  - відстань між частинками, то поблизу частинок рівняння для швидкості і тиску можна записати у вигляді аналогічному для нестислої рідини. Відмінність полягає тільки в умові  $E_{ii} = 0$ . Це легко враховується додатковими доданками у виразі для потенціала.

Стисливість рідини значно впливає на рух частинок у звуковій хвилі. На відміну від випадку взаємодії частинок в потоці нестислої рідини об'єднання частинок можливо у випадку, коли вони знаходяться одна за одною відносно напрямку розповсюдження хвилі. При розташуванні частинок поперек хвилі відбувається їх віддалення одне від одного.

Одним з найважливіших чинників стабілізації дисперсних систем є гідродинамічний опір витісненню рідкого дисперсійного середовища з прошарку між частинками, що зближаються. Враховуючи її неоднорідність (гетерогенність), досить складно спрогнозувати вплив в'язкісних властивостей на таку гідродинамічну характеристику. Стабілізуюча дія гелеподібних адсорбційних шарів стабілізатора обумовлюється тим, що високов'язкий прошарок між частинками не встигає видавитися за час зіткнення частинок дисперсної фази в результаті броунівського руху або в потоці. В відомих умовах стабілізація дисперсних систем адсорбційно-сольватними шарами, які володіють пружністю і механічною міцністю, може безмежно підвищувати стійкість системи аж до повної фіксації її частинок. Прикладом цьому може служити твердіння рідких прошарків між повітряними бульбашками піни в результаті гелеутворення або процесів полімеризації [2].

Витончення прошарку дисперсійного середовища в процесі коагуляції пов'язано з витіканням рідини з вузького зазору між частинками. Для твердих (металевих) частинок швидкість перебігу рідини на межі розділу фаз дорівнює нулю, а у середині проміжку - максимальна. Швидкість зменшення ширини зазору  $dh/dt$  між двома плоско паралельними поверхнями у формі круга радіусу  $r$  пов'язана з об'ємом рідини, витікаючої через поверхню циліндрового зазору за одну секунду  $dV/dt$  співвідношенням (рис. 4):

$$dh/dt = 1/\pi^2 dV/dt, \quad (4)$$

якщо  $\Delta p$  - деяке середнє значення надмірного тиску (рис.4), під яким знаходиться рідина в зазорі, то відповідно до рівняння Ньютона, величина  $dV/dt$  повинна бути обернено пропорційна в'язкості рідини  $\lambda$  і прямо пропорційна градієнту тиску, тобто величині порядку  $\Delta p/r$ , а також периметру зазору  $2\pi r$ , через який йде витіснення рідини.

При великій в'язкості дисперсійного середовища опір прошарку витонченню може забезпечити фактично необмежену стійкість системи до коагуляції. Величина  $\Delta p$  характеризує в'язкий опір середовища витонченню півки при зближенні частинок і може розглядатися як аналог позитивного розклинювального тиску його в'язкою складовою. Якщо півка, що оточує металеву частинку  $>1$  мкм, то витікання в'язкого компонента у фарбі обумовлене капілярним тиском [2,7].

Чим тонше прошарок дисперсійного середовища між металевими частинками, тим більше вірогідність утворення ізотермічного переходу гель-золь.

При критичних концентраціях металевих пігментів в колоїдних розчинах, а також підвищень в'язкості та температурі їх зберігання можливі умови для появи ксерогелей. У разі повного витіснення середовища із зазору (при прориві адсорбційно-сольватної оболонки) досягається безпосереднє локальне зіткнення частинок. При цьому разом з ван-дер-ваальсівськими силами в зчепленні частинок можуть брати участь також близькодійні (валентні) сили, задіяні на площі безпосереднього контакту. Їх внесок в міцність контакту можна оцінити по порядку величини:

$$P_1 = N e^2 / b^2 4 \pi \xi_0, \quad (5)$$

де  $N$  – число валентних зв'язків, що виникають в контакті;  $e$  – заряд електрону;

$\xi_0$  – електрична постійна;  $b$  – характерна міжатомна відстань.

### Висновки

Металізовані колоїдні розчини поліграфічного призначення на основі органічних і неорганічних частинок, полімерів можуть бути використані як модельні системи для виявлення закономірностей

впливу полімерів на тверду поверхню. У той час як гідрофобні та гідрофільні полімери представляють інтерес у якості стабілізаторів дисперсних систем у водних середовищах. Суттєво, що полімерні стабілізатори виконують і другу важливу функцію, виконуючи роль плівкоутворюючих компонентів, лакофарбових матеріалів та покриттів, покращуючи рівень їх властивостей і якість кінцевої продукції.

Можна відзначити, що стабілізація металізованих колоїдів поліграфічного призначення не носить системно технологічного характеру, а швидше відноситься до вибіркового управління фізико-хімічними процесами, які обумовлюють поведінку металізованих фарб, особливо перед їх практичним застосуванням.

Ультразвукова обробка гетерофазних систем не тільки призводить до ефективного диспергування дисперсної фази у дисперсійному середовищі, але і до руйнування частинок дисперсної фази з утворенням на новоотриманій поверхні дефектних зон з некомпенсованими зв'язками, що багатократно прискорює процеси “ідеального” перерозподілення ПАР (поверхнево-активних речовин) і ВМС (високомолекулярних сполук), сприяє утворенню щільних поверхневих шарів контрольованої структури, які надають поверхні дисперсної фази і системі в цілому нових властивостей.

### Література

1. Морозов, А.С. Особливості переробки металевих відходів і використаних поліграфічних матеріалів [Текст] А.С.Морозов// Технологія і техніка друкарства. -№4. - 2011. - С.61-67.
2. Морозов, А.С. Стабілізація металізованих колоїдних розчинів поліграфічного призначення [Текст] А.С.Морозов// Технологія і техніка друкарства. -№1 -2008. - С.110-117.
3. Киричок, П.О. Особливості застосування металізованих фарбових плівок поліграфічного призначення [Текст] П.О.Киричок, Т.А.Роїк, А.С.Морозов, К.І.Савченко// Наукові вісті НТУУ“КПІ”.-№4. - 2008. - С.94-98.
4. Патент на корисну модель № 68391“Металізована фарбова плівка” 26.03.2012. Україна/ А.С.Морозов.
5. Морозов, А.С. Адсорбційна рівновага водяних парів при акліматизації паперу [Текст] А.С.Морозов// Технологія і техніка друкарства. -2011. - С.149-150.
6. Воронов, С.А.Физическое материаловедение [Текст] / С.А.Воронов, Л.П. Переверзнева, Ю.М.Поплавко. Часть 1. Перспективные направления материаловедения. К.: НТУУ“КПИ”, 2004.-195с.
7. Киричок, П.О. Метали і композиційні матеріали в поліграфії [Текст] / П.О.Киричок, Т.А.Роїк, А.С.Морозов/ Навчальний посібник. К.:НТУУ “КПІ”, 2011. - 216 с.